

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60035057
PUBLICATION DATE : 22-02-85

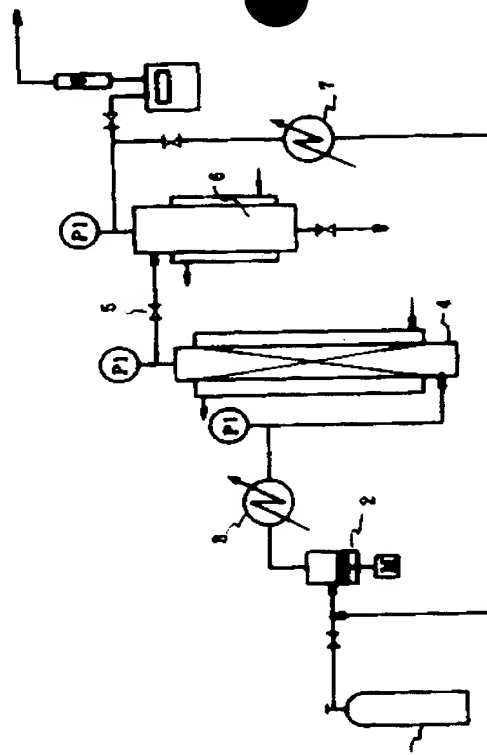
APPLICATION DATE : 27-06-84
APPLICATION NUMBER : 59133958

APPLICANT : SAN EI CHEM IND LTD;

INVENTOR : KOTAKE KINNOSUKE;

INT.CL. : C09B 61/00

TITLE : PRODUCTION OF YELLOWISH
ORANGE TO REDDISH ORANGE DYE



ABSTRACT : **PURPOSE:** To obtain the titled dye which has excellent light resistance and color-developability and does not emit malodor, by neutralizing a solvent extract of krill, adding lipase or an alkali thereto to decompose fatty acids and impurities and extracting the treated soln. with a fluid in a super critical state.

CONSTITUTION: Krill are extracted with an org. solvent such as acetone or n-hexane. 0.1~1pt.wt. water is added to 1pt.wt. crude dye soln. obtd. by neutralizing the pH of the extract. 50~200 unit of lipase is added thereto and the mixture is heated at 35~40°C for 10~40hr. Alternatively, 0.1~5pts.wt. alkali and 5pts.wt. ethyl alcohol are added to the mixture of water and the extract, the resulting mixture is refluxed for 1~5hr and the pH thereof is then adjusted to 3 or below, whereby fatty acids and impurities are decomposed. The treated soln. is fed to an extraction tower 4 and a fluid (e.g. CO₂) brought into a super critical state by a compressor 2 and a heat exchanger 3 is introduced into the tower 4 where said treated soln. is extracted with said fluid at 30~90°C under a pressure of 70~500kg/cm². The pressure of the fluid is reduced by passing it through a reducing valve 5, fatty acids, etc. are separated in a separator 6 and the fluid is passed through a condenser 7 and recycled to the compressor 2.

COPYRIGHT: (C) JPO

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-35057

⑪ Int. Cl. ¹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985) 2月22日

C 09 B 61/00

Z-6464-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 黄橙色ないし赤橙色色素の製法

⑮ 特 願 昭59-133958

⑯ 出 願 昭58(1983) 6月23日

⑰ 特 願 昭58-114027の分割

⑱ 発 明 者 安 田 侃 豊中市千里園1丁目9番29号

⑲ 発 明 者 小 竹 欣之輔 豊中市走井1丁目18番6号

⑳ 出 願 人 三栄化学工業株式会社 豊中市三和町1丁目1番11号

明 細 書

1. 発明の名称

黄橙色ないし赤橙色色素の製法

2. 特許請求の範囲

(1) オキアミの溶剤抽出液より黄橙色ないし赤橙色色素を抽出分離するに当り、該溶剤抽出液をそのpHを中性にした後、リパーゼあるいはアルカリを添加して、脂肪酸その他の夾雑物を分解して液系とし、これに抽出剤として超臨界状態の流体を用いることを特徴とする黄橙色ないし赤橙色色素の製法。

(2) 超臨界状態の流体が二酸化炭素である特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) 超臨界状態の流体の圧力70～300 MPa、温度30～60℃の範囲で抽出を行なう特許請求の範囲(1)または(2)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は色素の製法に係るものであり、優れた品質の黄橙色ないし赤橙色色素を工業的に有利に取得する方法に関するものである。

従来オキアミ (*Euphausia superba*) は体内に黄橙色ないし赤褐色色素たるアスタキサンチンを含む生物であること、多量に漁獲できること、天然物であるので無害であることなどの理由から色素原料として用いられているが、その市販色素には下記のごとき多くの欠点がある、

- (1) 特有の異臭を伴うこと、(2) 発色が良くないこと、(3) 光により退色しやすいことなどである。

本発明者はこの様な状況に鑑みオキアミ^{から}前記色素を製造する方法について研究の結果、次の知見を得た。即ちオキアミ色素中に介在しないしは結合する飽和脂肪酸やそのグリセリンエステルその他脂質が酸化分解するため前記の異臭を放つ要因となること、またその過程で生ずる反応生成物が色素の退色の一因となっていること、さらにはこれらの脂質と色素が効率良く分離できないため、低濃度の色素しか得られず、従って発色不良の原因となっている。本発明は、これらの知見にもとづいて抽出されたものである。即ち本発明の目的はオキアミの溶剤抽出液より高品位の黄橙色ないし

赤褐色色素を工業的に有利に抽出分離する方法を提供するにあり、その要旨はオキアミの溶剤抽出液をそのpHを中性にした後リパーゼあるいはアルカリを添加して脂肪酸その他の夾雑物を分解して液系とし(以下脂質分解処理液という)これに超臨界状態の流体を抽剤として抽出分離することの特徴とする黄褐色ないし赤褐色色素の製法である。

超臨界状態の流体を用いて有機化合物をそれを含有する混合物から分離する方法は例えば特公昭54-10539号公報に記載のとおり公知であるがオキアミより色素を分離する方法については未だ全く知られていない。

超臨界状態の流体とは臨界温度および臨界圧力を超える状態にある流体であって例えばエチレン(9.9℃、50.5 atm)、アンモニア(132.3℃、111.3 atm)二酸化炭素(31.0℃、72.9 atm)のごとく臨界状態以上の条件にある流体であって液体に近い密度とガス体に近い大きな拡散係数を有する流体である。この物性の故に種々

- 3 -

まず酵素による分解であるが、粗色素液1部に對し要すれば約0.1~1部(重量、以下同じ)の水を加えた後、pH7.0に調整し少量の水に溶解したリパーゼを、粗色素液1部当たり50~200 unit(国際単位、以下同じ)加え、約35~40℃で10~40時間攪拌する。次いで約80~100℃に加熱し、酵素を失格させると共に静置して、上部の色素油層を分離する。

アルカリによる脂質の分解は、色素液1部に約0.1~0.5部の水酸化カリウムその他のアルカリ質と、約5部のエチルアルコールを加え攪拌下に1~5時間置流した後、希硫酸水でpH3.0以下にし、常法により上部の色素液層を分離する。

次いで分離した脂肪酸グリセリンおよびその他の脂質の除去を抽剤として超臨界状態の流体を用いて行なうが、以下に本発明の実施態様をフローシートに基づいて説明する。

第1図において二酸化炭素シリンダー1より圧縮機2を用いて所定の圧力まで圧縮した二酸化炭素を熱交換器3を通して所定の抽出温度にし超臨

界の特定の化合物を速やかにかつ大量に効率よく抽出でき、しかも製品に抽剤が残らないというすぐれた特徴を有する。本発明に於いては一般に前記超臨界にある流体のいずれもが使用可能であるが、対象が食品に関するものであるため二酸化炭素を用いると無害かつ不活性であり、比較的低温での処理が可能で取扱いおよび操作が簡単で経済的に有利であるなど数々の利点を有するので通常抽剤として二酸化炭素を用いる場合が多い。

原料にはオキアミの生体またはそれらの乾燥体を溶剤で浸漬し、色素を抽出した後、その溶剤を留去させた粗色素液を用いる。溶剤にはアセトン、n-ヘキサン、酢酸エチル等の有機溶剤が用いられる。

脂質の除去は、脂質の分解と、その除去の2工程により達成される。脂質の分解には、リパーゼを用いた酵素的な方法と、アルカリ剤を用いた化学的な方法がある。

分解後のグリセリン、脂肪酸の除去には超臨界状態の流体を抽剤として用いる。

- 4 -

界状態にして抽出塔4へ導入する。抽出塔4には上記オキアミの溶剤抽出液の脂質分解処理液を仕込んでおき、ここで脂肪酸、グリセリン等を抽出した二酸化炭素相を減圧弁5を通して減圧し、セパレーター6に導き脂肪酸およびグリセリン等を二酸化炭素から分離する。減圧された二酸化炭素はコンデンサー7で冷却液化し圧縮機2を経てリサイクルする。

上記プロセスにおいて抽出塔内の超臨界状態の二酸化炭素の圧力は70~500 kg/cm²、好ましくは70~300 kg/cm²、温度は30~90℃好ましくは30~60℃の範囲に保って抽出することが必要である。低過ぎると超臨界状態とならず低すぎると装置費が高むばかりか熱劣化などの悪影響の現われる場合もある。抽剤が二酸化炭素の場合は特に圧力200 kg/cm²前後温度40℃前後の条件を用いると好結果が得られる。

本発明の方法により、主として色素以外の油成分が抽出除去され抽出残として色素濃縮物を得ることができる。

このようにして得られた色素は本発明の目的とする高濃度で発色がよく特異臭も除去できた比較的稳定性の優れた高品位のオキアミ色素であった。この色素を要すれば再び無臭な油脂で濃度調整または親水性の界面活性剤等によって乳化し水分散タイプに調整して目的とするオキアミ色素を得る。

このオキアミ色素を食品に添加することによって鮮明な黄橙色ないし赤橙色が得られる。その食品の風味に対してこの色素は影響を与えないものである。

以下に本発明の効果の試験結果を第1表に示す。

第1表

(オキアミ色素の変化)

色素液	(A) 原液 オキアミの溶剤 抽出液	(B) リパーゼによる脂 質分解後濃縮した液	(C) アルカリ質による 脂質分解後濃縮した液
含 量 (%)	199	2338	1780
色 価 (10% E/n-Hexane)	46.0	640.5	411.5

- 7 -

色素含量は(2338%)であった。さらにこの色素濃縮抽出残を(バタークリーム)に(0.013%)添加着色したところ未精製品を使用した場合と比べて異臭もなく鮮明な橙色に着色された。

実施例2

実施例1で用いたと同じオキアミ色素液100gを95%エチルアルコール500gに苛性カリ30gを溶解した液に加え攪拌下にN₂ガスを吹き込みながら約2時間還流し中性脂質を分解した。その後希硫酸でpH2.5に調整し、多量の塩水を加えた後ジエチルエーテルにて常法により色素油分を抽出した後エーテルを留去して色素液を得た。この色素液に1ℓの抽出塔に仕込み第1図に示すプロセスにより抽出温度45℃、圧力200kg/cm²の二酸化炭素を用いて抽出精製し常温大気圧下で抽出物の分離を行ない10.3gの色素濃縮抽出残を得た。この色素濃縮抽出残の色素含量は1780%を抽出前色素液と比べて臭気も少なかった。この色素濃縮抽出残を用いえびせんべいに0.11%で着色したところ非常に鮮明に橙色に着色でき

- 9 -

特開昭60-35057(3)

(着色剤の着色濃度)

色素液	(A) 原液	(B)	(C)
かまぼこ	2	0.17	0.22
マヨネーズ	0.2	0.015	0.02
バタークリーム	0.15	0.018	0.017
せんべい	1	0.08	0.11
あめ	1	0.08	0.11
チューインガム	0.1	0.08	0.01

実施例1

オキアミ色素液(色素含量199%)100gに水100mlを加えた液を希硫酸でpH7.0に調整し、次いでリパーゼ(30,000unit/g)0.5gを50mlの水に溶かした酵素液を添加した後38℃にて25時間攪拌した。次いで90℃で30分間加熱後静置して上層の色素を分離した。この分離した色素液を内容積1ℓの抽出塔に仕込み第1図に示すプロセスにより抽出温度45℃、圧力200kg/cm²の二酸化炭素を用いて抽出精製し、常温大気圧下で抽出物の分離を行ない(7.5g)の色素濃縮抽出残を得た。この色素濃縮抽出残の

- 8 -

異臭・異臭は感じられなかった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施態様を示すフローシートである。

特許出願人

三栄化学工業株式会社

